Über " Taxin " und seine Bestandteile .

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfaßt und der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius - Maximilians - Universität zu Würzburg

vorgelegt von

Heinz Bertholdt

aus

Markt Erlbach

1955

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg ausgeführt.
Herrn Prof. Dr. R. D i e t z e l sage ich für seine wohlwollende Förderung meinen aufrichtigen Dank. Die Arbeit stand unter der besonderen Betreuung von Herrn Dr. E. G r a f , dem ich für zahlreiche Ratschläge und Anregungen danke.

Tag der mündl. Prüfung:

14. Juli 1955

Kurzfassung

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	1
Teil A : Gewinnung des amorphen Taxins	1
Teil B : Der Nachweis der Uneinheitlichkeit des amorphen Taxins	3
Teil C : Präparative Trennungsversuche des amorphen Taxins	5
Teil D : Charakterisierung der Hauptalkaloide des amorphen Taxins	8
Literaturangaben	12

R.UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Einleitung.

Die in der Literatur gemachten Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des seit 99 Jahren bekannten, aus den Nadeln von Taxus baccata L. isolierbaren amorphen Alkaloides "Taxin" lassen zum Teil recht erhebliche Unterschiede erkennen; zum Teil sind sie sogar widersprechender Natur, sodaß die von allen Autoren bisher angenommene Einheitlichkeit des amorphen Taxins zweifelhaft erscheinen mußte. Wenngleich von nahezu allen Autoren zu allen Zeiten und an allen Orten für amorphes Taxin die Formel $C_{37}H_{51}O_{10}N$ gefordert wurde und diese auch durch die eigenen Untersuchungen erneut ihre Bestätigung fand, ist diese Formel des amorphen Taxins nunmehr gegenstandslos geworden. Es ist nämlich in vorliegender Arbeit erstmalig gelungen, exakt nachzuweisen, daß amorphes Taxin nicht einheitlich ist, sondern in die beiden Hauptalkaloide "Taxin A", $C_{35}H_{49}O_{10}N$ und "Taxin B", $C_{38}H_{53}O_{10}N$ aufgetrennt werden kann; Taxin A wurde in kristallisierter Form erhalten. Daneben finden sich je nach jahreszeitlicher Ernte der Droge und deren Aufbereitungsprozeß kleinere Mengen mehrerer farbiger Nebenalkaloide. Es sind schließlich Gründe vorhanden, die die Annahme einer Molekülverbindung von Taxin A mit Taxin B rechtfertigen und somit die bisherige Untrennbarkeit des amorphen Taxins verständlich werden lassen.

Teil A : Die Gewinnung des amorphen Taxins.

In der Literatur sind zur Isolierung des amorphen Taxins verschiedene Methoden angegeben, die aber wegen der Labilität des amorphen Taxins in sauren oder alkalischen bzw. ammoniakalischen Medien während der langen Extraktionsdauer eine mehr oder weniger große Zersetzung des amorphen Taxins erwarten lassen (E.Winterstein und D.Iatrides (1) : tagelange Extraktion der Droge mit verdünnter Schwefelsäure; E.Winterstein und A.Guyer (2) : 48-stündige Behandlung der Droge mit einem Brei von Calciumhydroxyd und anschließender Benzolextraktion; K.W.Merz und R.Preuß (3) : tagelange Extraktion der Droge mit ammoniakalischem Äther;u.a.).

Um diese mögliche Zersetzung weitgehend auszuschließen, wurde in dieser Arbeit ein äußerst schonendes chromatographisches Verfahren benützt, das die getrocknete, mittel - fein gepulverte Droge nur noch ganz kurze Zeit (3 Minuten) mit 1 - 2 %iger Ammoniakflüssigkeit in Berührung bringt. Die feuchte, schwach nach Ammoniak riechende Drogenmasse wurde dann mit einer Trägersubstanz, z.B. mit bereits extrahierten und wieder getrockneten Drogenrückständen, mit Kieselgur oder technischem Al_2O_3 (Riedel de Haen) zur Trockne verrieben, in ein Evakolatorrohr gefüllt und sofort unter Überdruck (1 - 2 atü) mit 10 Liter Äther pro kg Droge eluiert. Das Elut wurde auf 1/3 seines Volumens eingeengt, mit stark verdünnter Schwefelsäure mehrmals ausgeschüttelt, die schwefelsaure Lösung so oft mit frischem Äther ausgeschüttelt, bis dieser farblos oder nur mehr gelblich gefärbt war. Die Taxinbase wurde schließlich mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit aus der sauren Lösung ausgefällt, mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und die Hauptmenge Äther abdestilliert. Der verbleibende sirupdicke heiße Rückstand blähte sich im Vakuum zu einer blättrig-blasigen, pulverisierbaren, weißen oder gelblichen Masse auf. Diese Vakuumbehandlung soll künftig "Aufziehen" genannt werden. Es hat sich ergeben, daß je nach jahreszeitlicher Ernte der Droge (September, Oktober, Dezember) und der Aufbereitung (sofortige Vakuumtrocknung bei 40° oder mehrwöchige Lufttrocknung mit anschließender Vakuumtrocknung oder direkte Verarbeitung der Frischdroge) weitgehend unabhängig von den jeweils verwendeten Trägersubstanzen amorphes Taxin erhalten wurde, das schon nach seinem Aussehen (weiß, gelblich oder kräftig goldgelb) nicht immer identisch sein konnte und ebenso in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften Unterschiede aufwies ($[\alpha]_D^{20}$ zwischen + 64,71° und 72,25°; papierelektrophoretisch auftrennbar in 2 - 9 im UV-Licht verschieden farbig fluoreszierende Zonen; Lösungen in verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure farblos oder gelb oder weinrot). Ferner wurde festgestellt :

1) Eine im Vakuum getrocknete Pulverdroge erfährt bei sachgemäßer Aufbewahrung innerhalb von 2 Jahren keine Wertminderung; amorphes Taxin dagegen löst sich schon kurze Zeit nach seiner Isolierung nicht mehr vollständig in verdünnten Mineralsäuren, sodaß für analytische Zwecke ein solches Produkt stets "regeneriert" werden muß. Zu diesem Zweck wird amorphes Taxin in Äther gelöst, mit verdünnter Mineralsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung wie bereits beschrieben, zum amorphen Taxin aufgearbeitet und so in ein in Säuren wieder vollständig lösliches Produkt übergeführt.
2) Die spezifische Drehung des amorphen Taxins geht während einer zweijährigen Lagerung kontinuierlich von $[\alpha]_D^{20}$ = +64,71° auf $[\alpha]_D^{20}$ = +55,81° zurück.
3) Eine wesentliche Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Drehung des amorphen Taxins besteht nicht.
4) Das UV-Absorptionsspektrum des amorphen Taxins läßt mit steigender Polarität des Lösungsmittels eine Verschiebung des Maximums zum langwelligeren UV-Bereich und eine damit parallel gehende Abnahme der molaren Extinktion ε_{max} erkennen.

5) Die Elementaranalyse und Äquivalentgewichtsbestimmung bestätigen die in der Literatur für amorphes Taxin angegebene Zusammensetzung $C_{37}H_{51}O_{10}N$.

Teil B : Der Nachweis der Uneinheitlichkeit des amorphen Taxins.

Die Uneinheitlichkeit des amorphen Taxins wurde mit Hilfe der Papierelektrophorese, der Papierchromatographie, ferner durch quantitative Bestimmung des bei alkalischer Hydrolyse des amorphen Taxins entstehenden Dimethylamins und ebenso der bei Säure- bzw. Laugebehandlung des amorphen Taxins sekundär sich bildenden Zimtsäure nachgewiesen.

1) Für die papierelektrophoretischen Untersuchungen wurde eine weitgehend vereinfachte Elektrophorese-Apparatur verwendet, die entweder direkt an eine Netzgleichspannung (220 V) angeschlossen war oder mit einem selbstgebauten Hochspannungsgleichrichter in Verbindung stand (Quecksilberdampfgleichrichter; Ein- bzw. Zweiweggleichrichtung; ungeglätteter, pulsierender Gleichstrom; Elektrodenspannung 220.... 3000 V).
Nachdem eine Zersetzung des amorphen Taxins während der Papierelektrophorese und ebenso eine eventuelle spezifische Trennwirkung der verwendeten Elektrolytflüssigkeiten (12 u. 20%v/v Ameisensäure; 0,1 , 1,0 , 10 u. 60%v/v Essigsäure; 7,4 % Propionsäure; Kaliumchlorid-Salzsäure-Pufferlösung vom p_H-Wert 2,2) ausgeschlossen werden konnte, zeigten papierelektrophoretische Untersuchungen, daß amorphes Taxin je nach jahreszeitlicher Ernte der Droge und deren Aufbereitung in mehrere, im UV-Licht verschieden farbig fluoreszierende Zonen getrennt werden kann, von denen aber nur eine einzige auf die gebräuchlichen Alkaloidsprühreagenzien anspricht. Der Einfachheit wegen sei diese zum Unterschied von den als "Nebenalkaloide" bezeichneten, im UV-Licht fluoreszierenden Begleitstoffe "Hauptalkaloidzone" genannt, die entweder im UV-Licht nicht zu erkennen ist oder mit einer dunkelblau fluoreszierenden Komponente vergesellschaftet sein kann. Bei genügend großer Konzentration dieser Begleitstoffe lassen sie durch ihr Verhalten gegenüber Alkaloidsprühreagenzien und ihre kataphoretische Wanderungsfähigkeit in sauren Elektrolytflüssigkeiten ihre Alkaloidnatur wahrscheinlich werden. Vollkommen weißes amorphes Taxin enthält noch spurenweise 2 - 3 der in einem goldgelben Septembertaxin in größeren Mengen vorhandenen 8 - 9 Nebenalkaloide (s.Abb.1):
Fluoreszenzfarben der Elektropherogrammzonen im UV-Licht :
Pherogramm A : Goldgelbes, amorphes Septembertaxin : gelb (0); grünlich-blau (1); wasserblau (2); lasurblau (3); grün (4); dunkelblau-grau (5); blaßblau (6); grün (7); dunkelblau (8+9);
Pherogramm B : Schwach gelb gefärbtes Dezembertaxin : dunkelblau (1); hellblau (2); grün (3); dunkelblau (4);
Pherogramm C : Vollkommen weißes Septembertaxin : dunkelblau (1); dunkelblau (2);

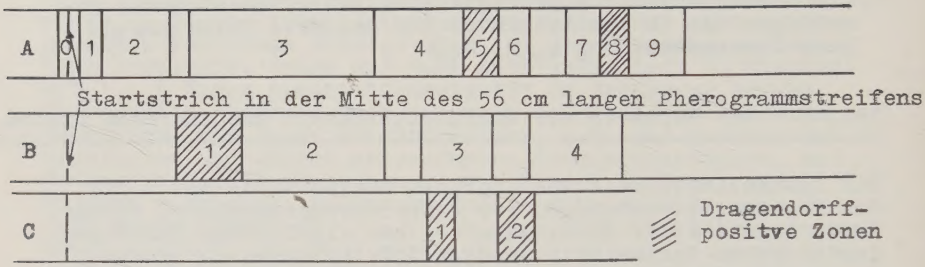


Abb. 1 Elektropherogramme des amorphen Taxins

Pherogramm C zeigt, daß unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen amorphes Taxin, das fast vollständig frei von Nebenalkaloiden ist, in zwei sehr gut voneinander getrennte, Dragendorff-positive "Hauptalkaloidzonen" getrennt werden kann (Versuchsbedingungen : 1%v/v Essigsäure, zweiweggleichgerichtetes pulsierendes Spannungs - gefälle von 10,4 V/cm; Versuchsdauer 2,5 Stunden) und deshalb, abgesehen von den Nebenalkaloiden, aus minde - stens zwei Hauptalkaloiden bestehen dürfte.

2) Mit Hilfe der Rundfilterpapierchromatographie nach O.Toeppel (4) konnte die Identität der im regenerierten amorphen Taxin meist noch in geringer Menge vorhandenen Nebenalkaloide mit denen eines goldgelben Septembertaxins erwiesen werden. Die in nahezu weißem amorphem Taxin enthaltenen Komponenten wurden durch ihren R_f-Wert charak - terisiert (Lösungsmittelgemisch : n-Butanol-Wasser-Ameisensäure = 40 : 58 : 2) .

Tabelle 1 : R_f-Werte der in amorphem Taxin enthaltenen, durch Papierchromatographie charakterisierbaren Bestandteile

UV-Fluoreszenz-farben	grünlich	wasserblau	violett	dunkelblau-grau
R_f	0,43	0,63	0,67	0,76

Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, amorphes Taxin in seiner Basenform papierchromatographisch zu trennen.

3) E.Winterstein und A.Guyer (2) isolierten aus dem amorphen Taxin die ß-Dimethylamino-ß-phenylpropionsäure, deren Struktur später durch die Synthesen von Schaller und Danuser (5) bestätigt wurde. Nach den Angaben der Autoren soll diese Säure bei einer Laugebehandlung Dimethylamin abspalten und in äquivalenter Menge Zimtsäure entstehen lassen. Der quantitative Verlauf der Dimethylaminabspaltung wurde an zwei synthetischen Produkten (ß-Dimethyl - amino-ß-phenylpropionsäure-Hydrochlorid; ß-Dimethylamino-ß-phenylpropionsäureäthylester-Hydrochlorid) mit Sicher - heit festgestellt. Das Dimethylamin wurde jeweils in ei - ner geschlossenen Apparatur unter Stickstoffatmosphäre in

eine Vorlage übergetrieben und dort titrimetrisch erfaßt. Unter dem Einfluß von heißer 10%iger Natronlauge konnten so aus amorphem Taxin nur 74,8% des Alkaloidstickstoffes in Form von Dimethylamin abgespaltet werden (=Taxin B) während der restliche Stickstoff (25,2%) in einer anderen Bindungsform vorliegen muß (=Taxin A). Während also nach dieser Methode im amorphen Taxin ~75% Taxin B direkt erfaßt werden und ~25% Taxin A als Differenzwert resultieren, konnten später davon unabhängig im amorphen Taxin auf Grund des allein TTC reduzierenden Taxin A nach der von H.Auterhoff (6) beschriebenen TTC-Methode 25% Taxin A kolorimetrisch bestimmt werden.

4) Bei der alkalischen Hydrolyse des amorphen Taxins entsteht nach E.Winterstein und anderen Untersuchern in Übereinstimmung mit eigenen Versuchen Zimtsäure und Essigsäure. Diese Säuren wurden durch Wasserdampfdestillation aus phosphorsaurem Medium abgetrennt und im Wasserdampfdestillat quantitativ bestimmt und zwar wurde die "Gesamtsäure" titriert und die Zimtsäure durch ihr ausgeprägtes UV-Absorptionsspektrum (λ_{max} = 273 mμ) spektrophotometrisch bestimmt. Amorphes Taxin lieferte hierbei 0,74 Mole Zimtsäure; diese Bestimmung zeigt in Ergänzung zur Dimethylaminbestimmung eindeutig, daß nur 74% des amorphen Taxins die Zimtsäure in Form der ß-Dimethylamino-ß-phenylpropionsäure enthalten und, da dieser Wert mit der gefundenen Dimethylaminmenge (74,8%) übereinstimmt und eine Dimethylaminabspaltung unmittelbar die Bildung einer äquivalenten Zimtsäuremenge zur Folge hat, ist es ausgeschlossen, daß Taxin primär ein Ester der Zimtsäure ist. Bei alkalischer Hydrolyse wurden ferner 2,46 Mole, bei phosphorsaurer Hydrolyse 1,75 Mole "Gesamtsäure" titriert, sodaß nach Abzug der jeweils spektrophotometrierten Zimtsäuremenge 1,72 Mole bzw. 1,51 Mole Differenz-Essigsäure verbleiben. Taxin A liefert bei alkalischer Hydrolyse nur 3 Mole Essigsäure, Taxin B dagegen 1 Mol Zimtsäure und 1 Mol Essigsäure. Berücksichtigt man schließlich noch die prozentuale Zusammensetzung des amorphen Taxins so sind von einem solchen Gemisch theoretisch 1,5 Mole Differenz-Essigsäure zu erwarten, die in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten stehen.

Teil C : Präparative Trennungsversuche des amorphen Taxins.

Versuche zur elektrophoretischen Trennung der Nebenalkaloide von den Hauptalkaloiden auf einer Glaspulversäule scheiterten an der Kapillarität der Glaspartikelchen und der außerordentlich niedrigen Oberflächenspannung einer sauren Taxinlösung.

Dagegen war die Elektrophorese auf einer Agarsäule geeignet, die Nebenalkaloide des amorphen Taxins abzutrennen und soweit anzureichern, daß die Alkaloidnatur der einzelnen Nebenalkaloide erwiesen werden konnte. Mit Hilfe der Agarsäulenelektrophorese gelang es auch die prozentuale Zusammensetzung eines goldgelben, an Nebenalkaloiden besonders reichen Septembertaxins annähernd zu bestimmen.

Zur Trennung der Hauptalkaloide des amorphen Taxins wurde zunächst eine fraktionierte Fällung mit verdünnter Natronlauge durchgeführt. Diese führte zu Produkten, die sich nur wenig voneinander unterschieden. Wenngleich Taxin A und Taxin B sich chemisch ziemlich verschieden verhalten und aus diesem Grunde eine Trennung durch fraktionierte Fällung an sich zu erwarten wäre, wird die beobachtete Untrennbarkeit dann verständlich, wenn man annimmt, daß Taxin A mit Taxin B eine Molekülverbindung AB im Verhältnis 1 : 1 eingeht, sodaß im amorphen Taxin entsprechend seiner prozentualen Zusammensetzung ein Gemisch von Taxin AB und überschüssigem Taxin B vorliegt, dessen Komponenten nunmehr einander weitgehend gleichen und durch fraktionierte Fällung wohl kaum voneinander getrennt werden können.

Während verteilungschromatographische Versuche auf einer gepufferten Kieselgursäule (Phosphat-Citronensäure-Pufferlösung; p_H 5,5) und Chloroform als Eluierungsmittel nicht zur Trennung der Hauptalkaloide führten, gelang diese bei Verwendung einer ebenso gepufferten Silicagelsäule (700 g Silicagel-Merck; 350 ml Pufferlösung). Nur bei sorgfältiger Abnahme entsprechend kleiner Elutmengen (200 bis 300 ml) ist es möglich, einen kleinen Teil Taxin A (1 - 3 %) in kristallisierter Form abzufangen, da dieser Anteil nur ganz wenig von der unmittelbar darauf folgenden amorphen Hauptmasse abgetrennt ist. Taxin A liegt zum Unterschied von Taxin B im amorphen Taxin nicht im Überschuß vor, sodaß in jedem Fall nur diejenige Menge Taxin A abgetrennt werden kann, die das Gleichgewicht von $AB \rightleftharpoons A + B$ zuläßt.
Zur Kristallisation wird zweckmäßig eine heiße hochkonzentrierte Chloroformlösung mit überschüssigem kalten Äther versetzt; nach kurzer Zeit kristallisiert Taxin A in büschelig angeordneten Prismen aus.

Bei einer Taxin-Regenerierung mit Chloroform an Stelle von Äther wurde zufällig die Beobachtung gemacht, daß das Hydrochlorid oder Sulfat des Taxins auch in Chloroform löslich ist. Aus diesem Grunde wurde die Verteilung des amorphen Taxins zwischen Chloroform und Salzsäure eingehend studiert und dabei folgende Beobachtungen gemacht :

a) Die Löslichkeit in der Chloroformphase hängt nicht allein vom jeweiligen p_H-Wert ab, sondern ebenso von der Konzentration an freiem, nicht dissoziiertem HCl. Mit steigender $[H^+]$-Konzentration nimmt in dem p_H-Bereich 2,00 bis 0,42 bei einer niedrigen $[HCl]$-Konzentration die Chloroformlöslichkeit ab, bei höherer $[HCl]$-Konzentration dagegen zu.

b) Bei einer Verteilung zwischen Chloroform und Salzsäure macht sich im UV-Absorptionsspektrum und der spezifischen Drehung eine Trennwirkung bemerkbar. Eine Verflachung des UV-Absorptionsspektrums (=Abnahme von ε_{max}) läuft mit einer Abnahme der spezifischen Drehung parallel (= angereichertes Taxin A bzw. Molekülverbindung AB; Amorphes Taxin : $[\alpha]_D^{20°}$=+ 60,33°; Molekülverbindung AB : $[\alpha]_D^{20°}$=- 10,96° (gef.); - 7,03° bzw. - 10,02° (ber.); Taxin A : $[\alpha]_D^{20°}$= -140,23°). Umgekehrt besitzen Substanzen mit einer größeren spezifischen Drehung ein ausgeprägteres UV-Absorptionsspektrum (=Zunahme von ε_{max})(= angereichertes Taxin B ; Taxin B : $[\alpha]_D^{20°}$=+118,19° (gef.); +126,17° (ber.)).

c) Bei einer Verteilung des amorphen Taxins zwischen Chloroform und einer Natriumchlorid-Salzsäure-Pufferlösung (p_H = 2,02) wird in der Wasserphase Taxin B, in der Chloroformphase die Molekülverbindung AB angereichert. Bei einer Verteilung zwischen Chloroform und 1-n-Salzsäure dagegen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Da eine vollständige Trennung der beiden Komponenten des amorphen Taxins durch eine solche Verteilung zwischen Chloroform und Salzsäure sehr langwierig erschien, wurde amorphes Taxin nach dieser Methode vorgetrennt und die erhaltenen Fraktionen ($[\alpha]_D^{20°}$ + 25° bzw. + 90°) weiteren Trennungsversuchen unterworfen. Trennungsversuche durch fraktionierte Fällung mit Silicowolframsäure oder Verteilungschromatographie an einem Ionenaustauscher (Lewatit S 100; Na^+- und H^+-Form) führten nicht zum Ziel. Die Verteilungschromatographie auf einer gepufferten Silicagelsäule (wie oben) ergab wiederum kristallisiertes Taxin A und eine zwar amorphe, TTC aber nicht mehr reduzierende Substanz, die Taxin B genannt wurde. Den Trennvorgang lassen die spezifischen Drehungen und die UV-Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen erkennen (s. Tabelle 2 und Abb. 2).

Tabelle 2 : Spezifische Drehung einzelner Fraktionen verteilungschromatographierten Taxins.

Fraktion Nr.	$[\alpha]_D^{20°}$	Fraktion Nr.	$[\alpha]_D^{20°}$	Fraktion Nr.	$[\alpha]_D^{20°}$
1	-140,23°	5	+66,49°	8	+ 98,93°
2	± 0,00°	6	+69,42°	9	+121,71°
3	+ 47,62°	7	+79,77°	12-14	+114,45°

Es ist offensichtlich, daß unmittelbar nach der Kristallfraktion 1 nur Substanzen eluiert werden, deren spezifische Drehung jeweils additiv aus derjenigen der Molekülverbindung AB und überschüssigem Taxin B hervorgeht. Am Versuchsende wird nahezu reines Taxin B eluiert. Da die erste Fraktion nur Taxin A, die zweite Fraktion hauptsächlich die Molekülverbindung AB neben sehr kleinen Mengen Taxin B enthält, ist es ausgeschlossen, daß Taxin A und Taxin B in Form eines einfachen Gemisches vorliegen; in einem solchen Fall müßte sich durch eine verteilungschromatographische Trennung die spezifische Drehung ebenso kontinuierlich von - 140,23° (= Taxin A) nach + 118,19° (= Taxin B) verschieben wie dies für das Gemisch von der Molekülverbindung AB und Taxin B beobachtet werden konnte (kontinuierlicher Anstieg von ± 0° nach + 118,19°). Aus diesem Grund verlangt dieser Versuch die Existenz einer Molekülverbindung.

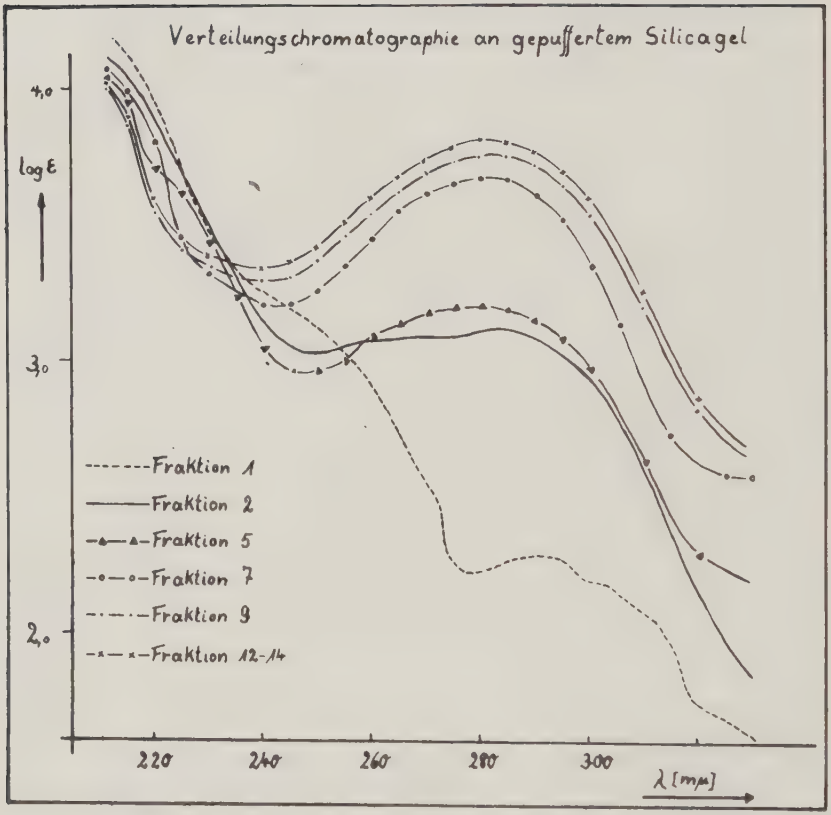


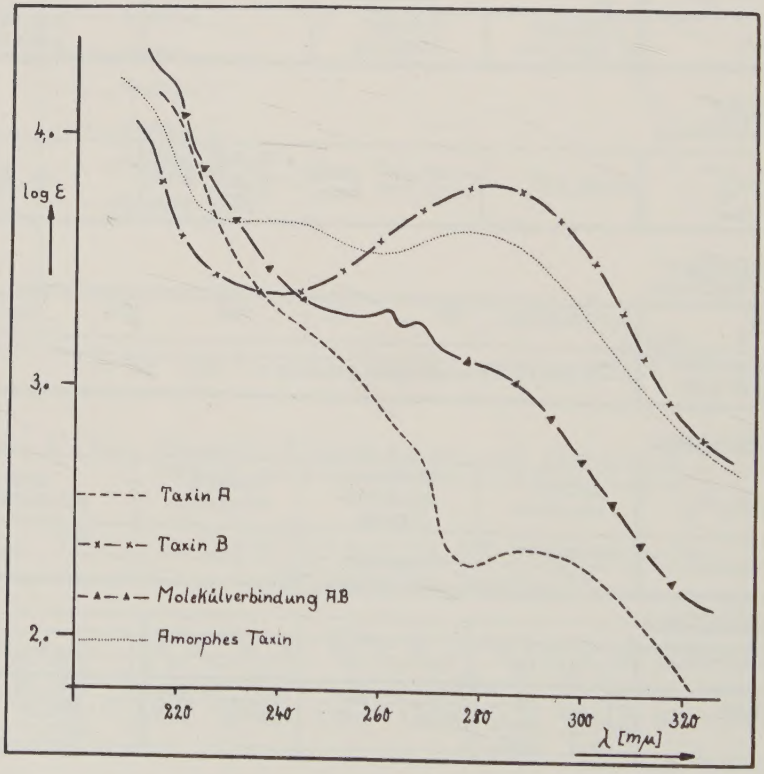
Abb. 2 : UV-Absorptionsspektren der Fraktionen verteilungschromatographierten Taxins

Teil D : Charakterisierung der Hauptalkaloide des amorphen Taxins.

Schmelzpunkt :	Taxin A	Taxin B	Taxin AB	Taxin(amorph)
Fp (korr.)	204°-206°	111°-113°	-	80°-120°

	Taxin A	Taxin B	Taxin AB	Taxin(amorph)
Löslichkeit :				
Verd.Mineralsäuren	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich
Verd.Laugen	löslich nach 1/4 Std.	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Wasser	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Äther	schwer löslich	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich
Chloroform	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich
Methylalkohol	leicht löslich	sehr leicht löslich	-	sehr leicht löslich
Äthylalkohol	löslich	sehr leicht löslich	-	sehr leicht löslich
Aceton	leicht löslich	leicht löslich	-	leicht löslich
Optische Aktivität :				
$[\alpha]_D^{20°}$ $CHCl_3$; Äther	-140,23°	+118,19° gef. +126,17° ber.	-10,96° gef.*) -10,02° ber. - 7,03° ber.	+ 59,57°
Papierchromatographie :				
R_f	0,72-0,728	-	-	0,76
Lösungsmittelgemisch	n-Butanol-Wasser-Ameisensäure = 40 : 58 :2			
Farbreaktion:				
Konz.H_2SO_4	sofort violett	farblos-gelbrot-braun	sofort violett	sofort violettblau
TTC (alk.)	intensiv rot	negativ	rot	rot
Konstitution :				
Summenformel	$C_{35}H_{49}O_{10}N$	$C_{38}H_{53}O_{10}N$	$C_{73}H_{102}O_{20}N_2$	$C_{37}H_{51}O_{10}N$
Mol.Gew.	643,75 ber. 648,5 gef. 638,7 gef.	683,80 ber. 698,7 gef.	1327,55 ber. 1342,2 gef.	669,71 ber. 676,7 gef. 675,7 gef.

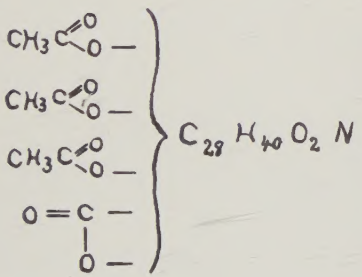
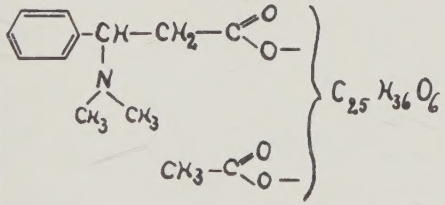
	Taxin A	Taxin B	Taxin AB	Taxin(amorph)
UV-Absorptions-spektren :				
Lösungsmittel	n/10-HCl	n/5-HCl	n/5-HCl	n/100-H_2SO_4
Konzentration	$1{,}554 \cdot 10^{-4}$	$1{,}140 \cdot 10^{-4}$	$6{,}026 \cdot 10^{-5}$	$1{,}761 \cdot 10^{-5}$
λ_{max}	291 mμ	281 mμ	261 mμ 267 mμ	279 mμ
λ_{min}	275 mμ	240 mμ	258 mμ 264 mμ	260 mμ
$\log \varepsilon_{max}$	2,364	3,812	3,308 3,267	3,622
$\log \varepsilon_{min}$	2,316	3,370	3,279 3,225	3,532



Nach Abschluß vorliegender Arbeit wurde festgestellt, daß das UV-Absorptionsspektrum von Taxin A ein Feinstruktur besitzt, die auch in Beziehung zum UV-Absorptionsspektrum der Molekülverbindung AB steht.

	λ_{max}	λ_{min}	$\log\varepsilon_{max}$	$\log\varepsilon_{min}$
Taxin A	261,0 267,5	260 266	2,940 2,782	2,920 2,698

Partialformeln :

TAXIN A (kristallin)	TAXIN B (amorph)
$C_{35}H_{48}O_{10}N$	$C_{38}H_{53}O_{10}N$
	
$C_{28}H_{40}O_2N$	$C_{25}H_{36}O_6$

Literaturangaben

1) E.Winterstein, D.Iatrides, Hoppe-Seylers Z.physiol. Chem. 117, 240 (1921)

2) E.Winterstein, A.Guyer, Hoppe-Seylers Z.physiol. Chem. 128, 175 (1923)

3) K.W.Merz, R.Preuß, Arch.Pharm.,Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 281/53, 205 (1943)

4) O.Toeppel, Ang.Chem. 66, 555 (1954)

5) Schaller, Danuser, angeführt in der Originalarbeit von R.K.Callow, J.M.Gulland, C.J.Virden, Journ.Chem.Soc. (London) 1931, 2138

6) H.Auterhoff, Arch.Pharm.,Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 286/58, 401 (1953)

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK WÜRZBURG